

Nanocompositos de Ag/Fe como catalizadores de la reducción de nitrofenoles

Jorge A. Donadelli¹, María B. Rivas Aiello², Valeria B. Arce³ y Daniel O. Mártire²

¹YPF Tecnología S.A., Av del petróleo S/N, Berisso, Argentina

²INIFTA, Universidad Nacional de La Plata, Diag 113 y 64, La Plata, Argentina.

³CIOP, CONICET/CIC/UNLP, Cno. Parque Centenario e/505 y 508, Gonnet, Argentina

jorge.a.donadelli@ypftecnologia.com



Introducción:

Los aminofenoles son intermediarios químicos ampliamente utilizados como precursores de fármacos, anticorrosivos y colorantes. Debido a esto, existe interés en mejorar su proceso de obtención a partir de la reducción de nitrofenoles utilizando NaBH_4 y catalizadores sólidos a base de plata. Adicionalmente, es deseable la incorporación de compuestos magnéticos a base de hierro en estos catalizadores para facilitar su recuperación. En el presente trabajo se sintetizaron y caracterizaron nanocompositos de plata y óxidos magnéticos de hierro obtenidos por dos métodos distintos: mediante el uso de poliol (PN) y por ablación láser (LN). Se evaluó la capacidad de ambos materiales para reducir 3-Nitrofenol en presencia y ausencia de radiación.

Síntesis mediante el uso de poliol (PN):

0,16 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ fueron disueltos en 110 ml de PEG a pH=10 y calentados 2 hs a 120 °C con reflujo. Se agregaron 0,18 g de AgNO_3 y se continuó calentando durante 2 hs más. Se dejó enfriar el sistema a temperatura ambiente y se realizó una separación magnética del material obtenido, realizando lavados con agua destilada y etanol. Los nanocompositos fueron secados en estufa por 30' a 120 °C, obteniéndose 0,1362 g de material.

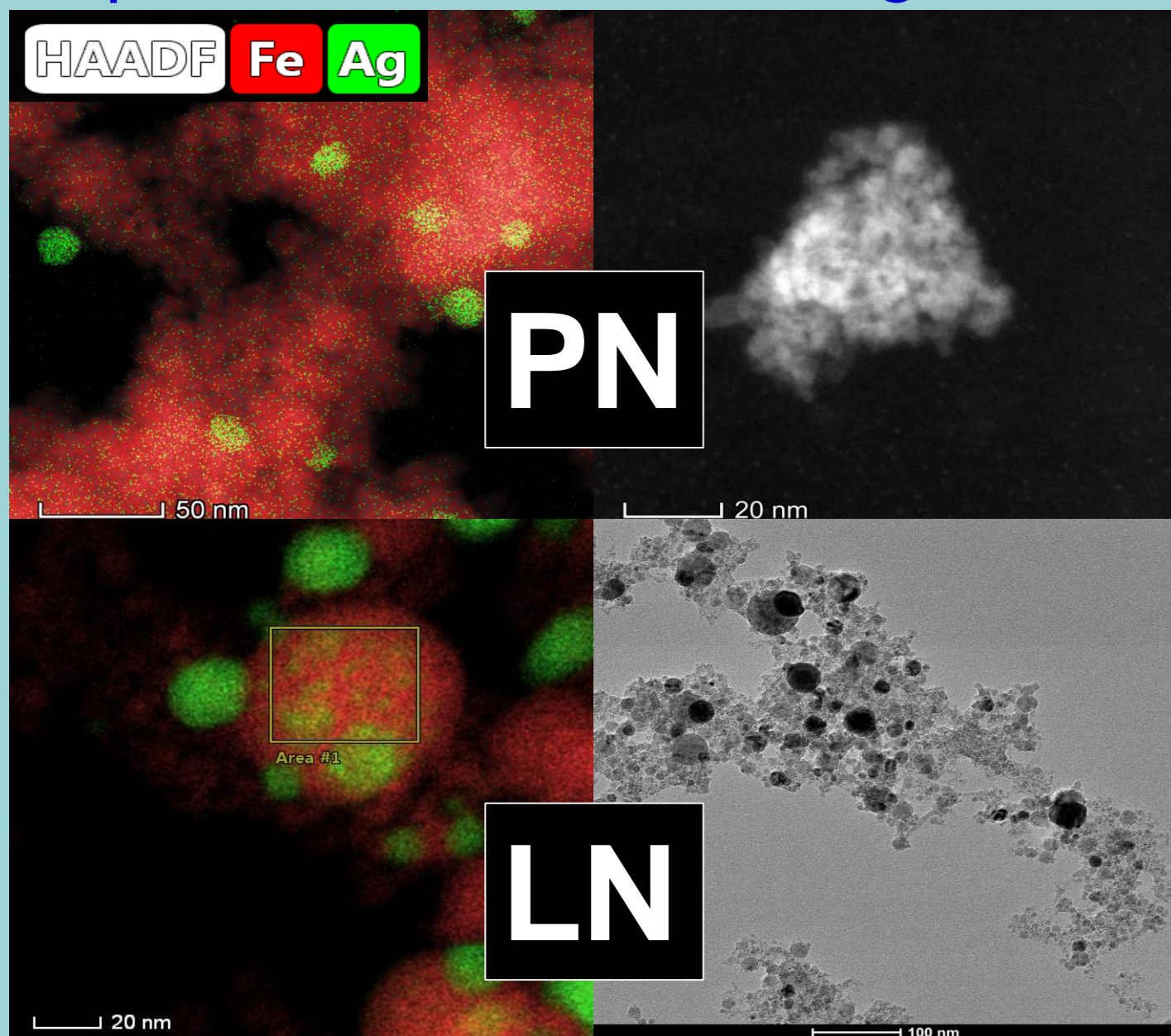
Síntesis por ablación láser (LN):

Se hizo una síntesis en dos pasos utilizando un láser de Ti:Za de pulsos ultracortos de 100 fs con una λ central de 800 nm. Para ello se irradió el metal sumergido en agua destilada, utilizando primero un blanco sólido de Ag^0 , y luego un blanco sólido de Fe^0 . El material así obtenido fue guardado en suspensión en agua desgasada.

Caracterización:

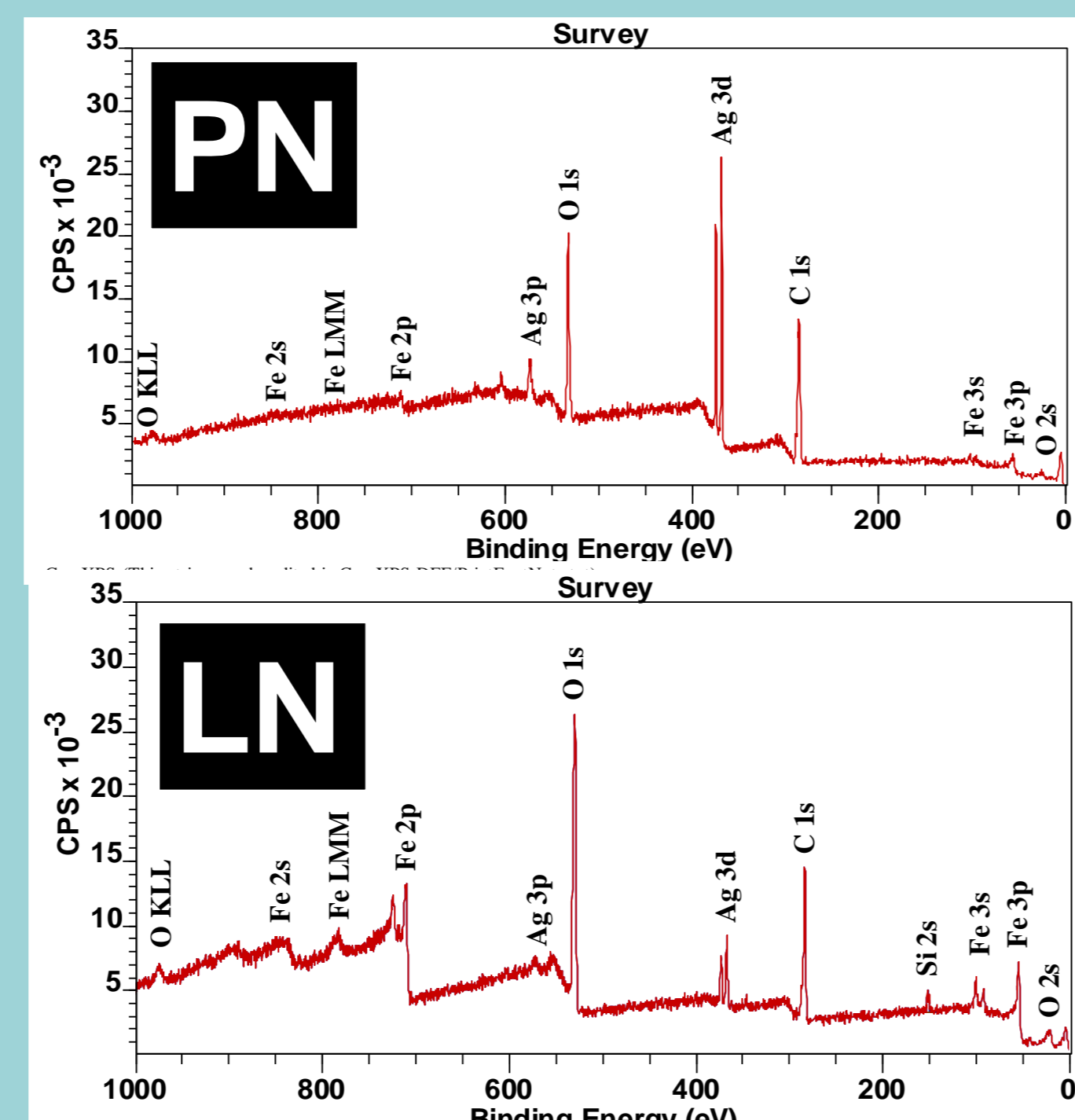
Se determinó la relación Ag/Fe presente en los nanocompositos por ICP, obteniéndose valores de 6,57 para PN y de 0,06 para LN.

Ambos materiales fueron estudiados por espectroscopía UV-Vis, observándose un máximo alrededor de 400-420 nm compatible con el plasmón característico de nanopartículas esféricas de Ag de entre 10-20 nm.



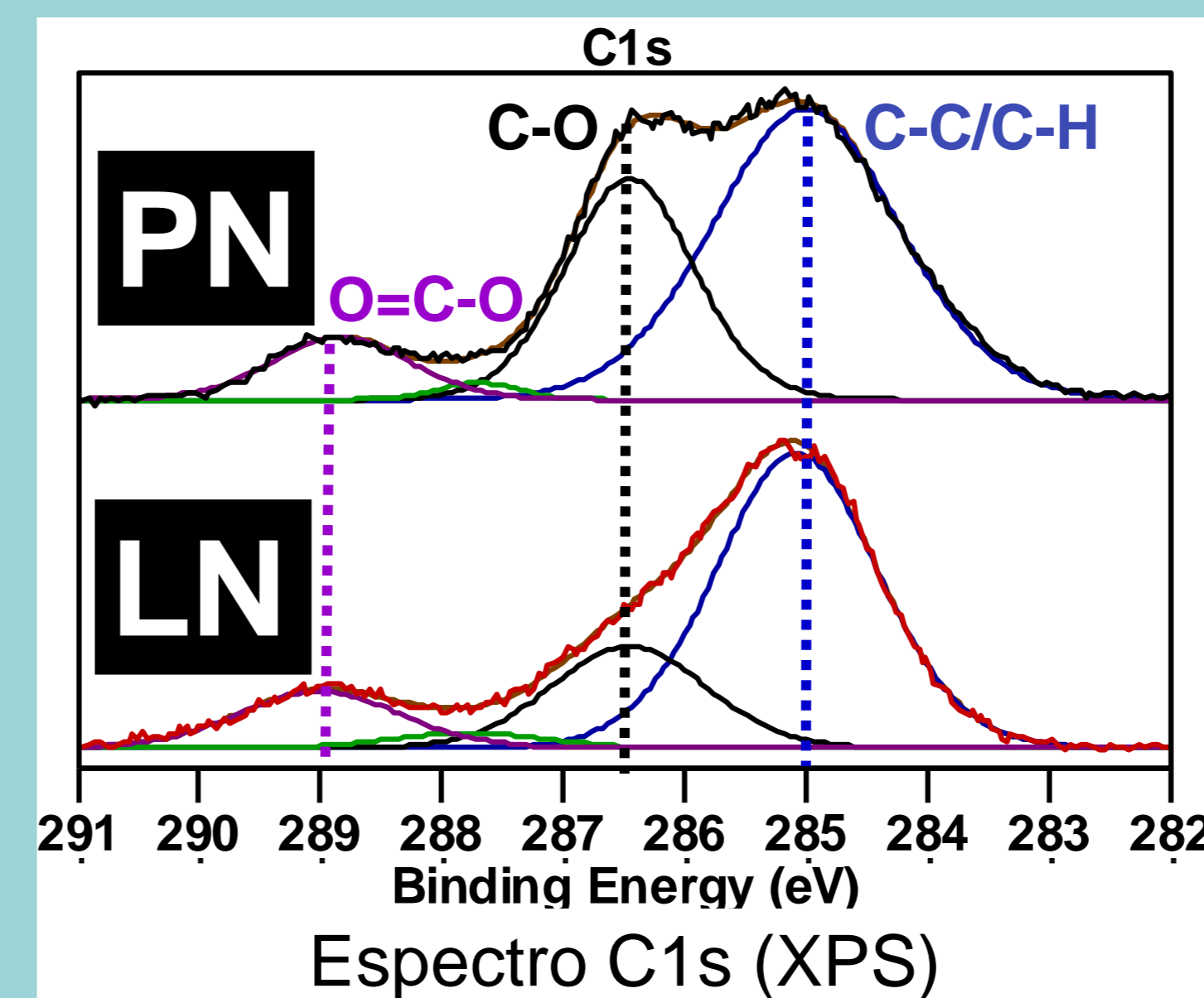
Imágenes obtenidas por HRTEM y EDAX

Se observa la presencia de núcleos de Ag^0 de entre 10-20 nm inmersos en estructuras de óxidos de Fe de entre 100-300 nm



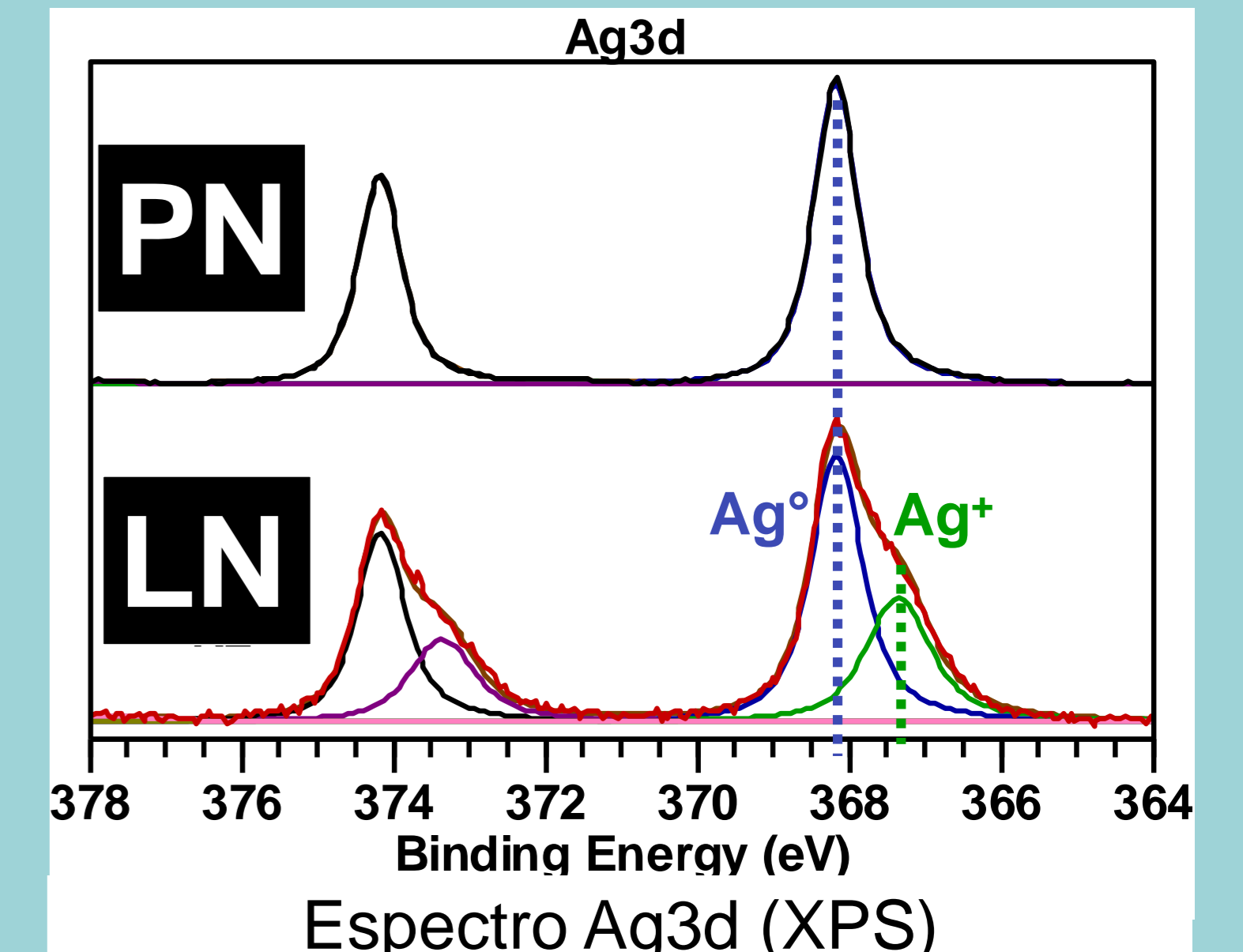
Espectro Survey (XPS)

Se observa Fe, C, O y Ag como elementos mayoritarios, y la presencia de Si en LN.



Espectro C1s (XPS)

En LN se observa la señal típica del C adventicio, mientras que en PN hay una abundante señal de enlaces C-O adjudicables a la presencia PEG. La abundancia de estos enlaces puede observarse también en la señal del O1s



Espectro Ag3d (XPS)

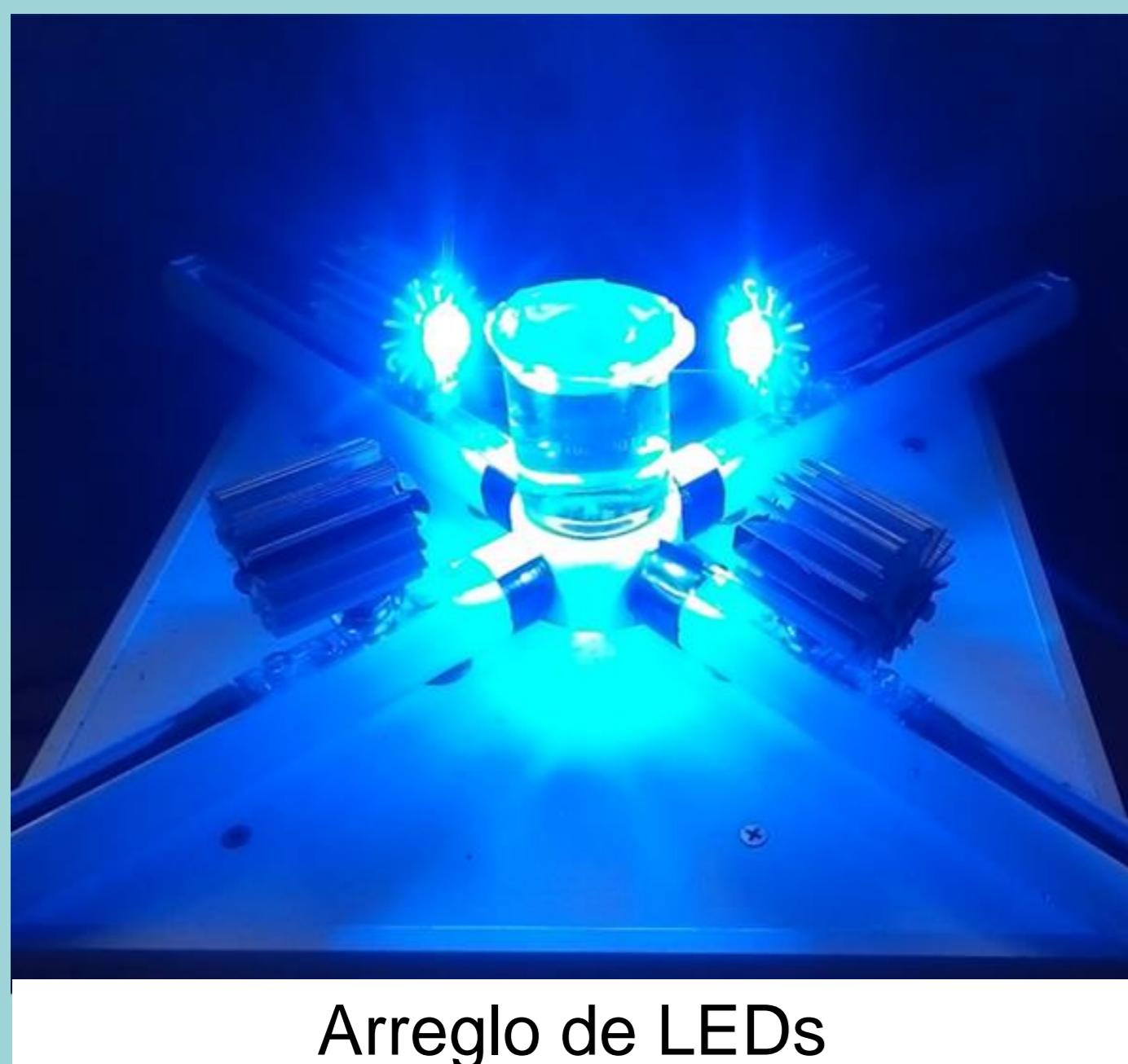
En la muestra LN un 36% de la plata se encuentra como Ag^+ , debido a la oxidación superficial de la plata. En la muestra PN toda la plata se encuentra como Ag^0 , dado el efecto protector del PEG.

Reducción de 3-Nitrofenol:

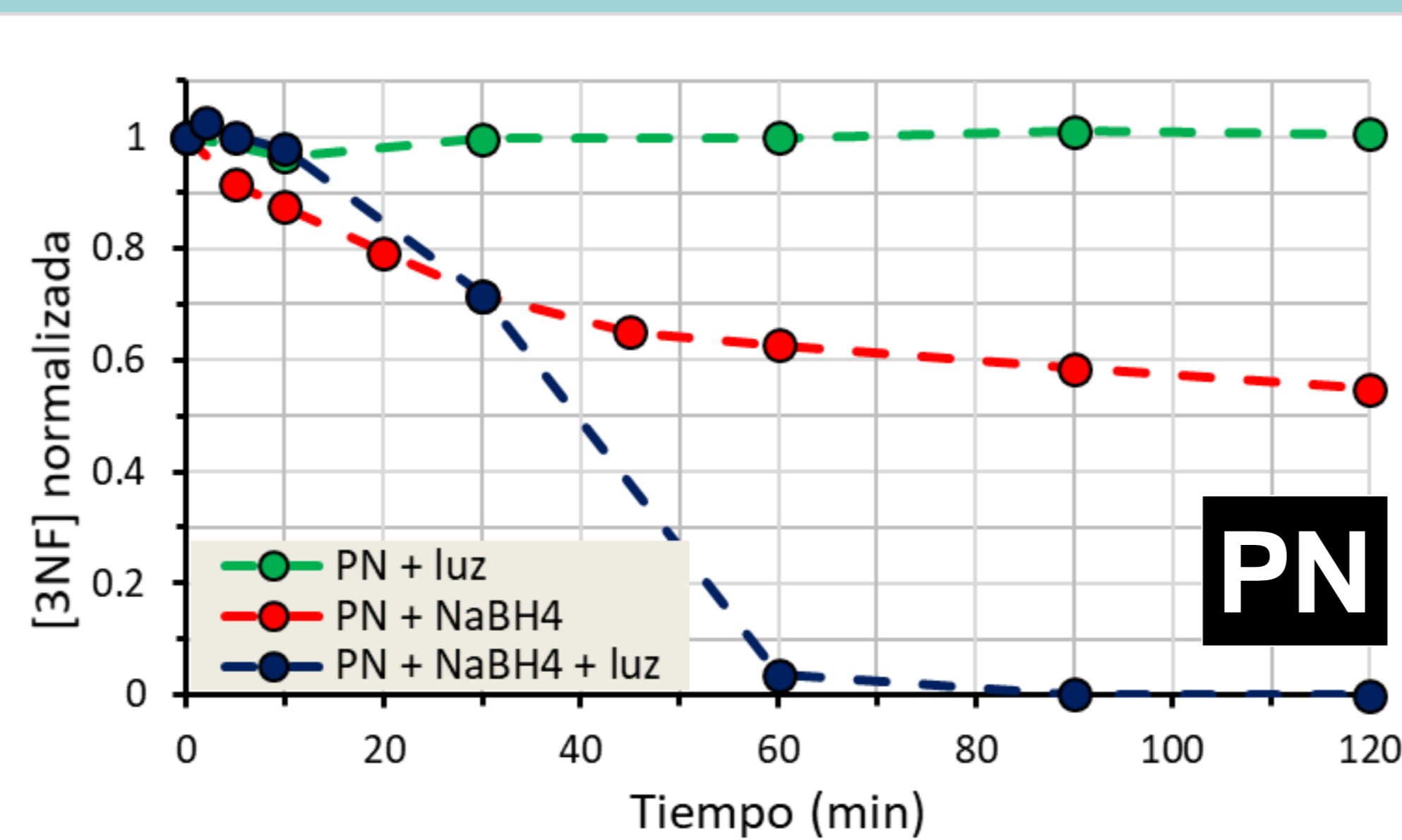
A una solución de 3-Nitrofenol (0,1 mM) llevada a pH=10 se le agrega NaBH_4 hasta llegar a una concentración de 10 mM. Para comenzar la reacción se agregan los nanocompositos (2 mg de PN o 530 μl de suspensión de LN) previamente sonicados. Simultáneamente se comienza la irradiación utilizando un arreglo de LEDs con máximo a 420 nm. Se muestrean 3 ml de solución a distintos tiempos, se filtra con nylon de 20 μm y se sigue la concentración del 3-Nitrofenol por espectroscopía UV-VIS a 390nm.

No se observaron cambios de pH o pasaje de Fe a la solución durante los tiempos estudiados.

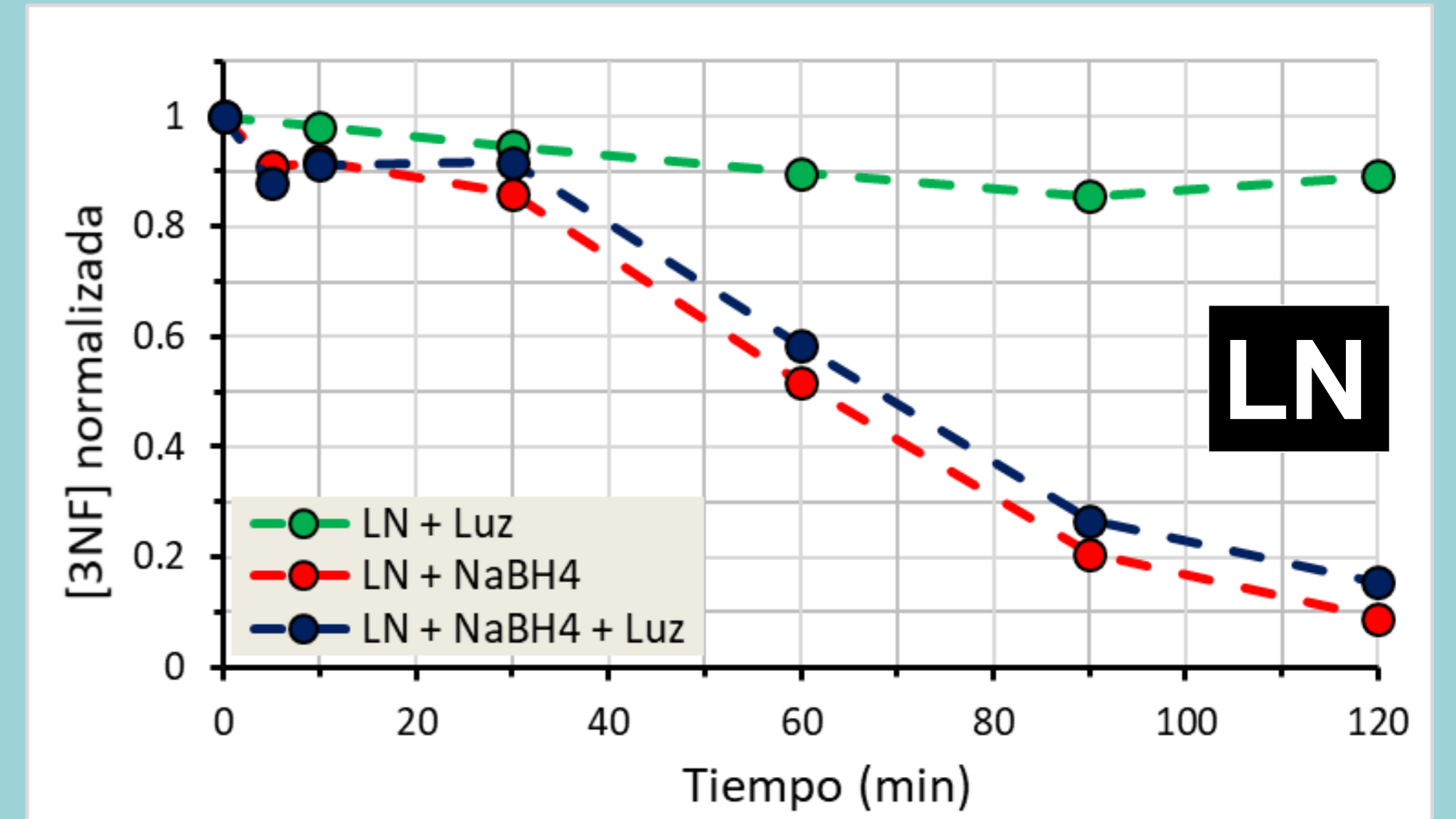
No hay cambios apreciables en ausencia de nanocompositos.



Arreglo de LEDs



Cinéticas de reducción del 3-Nitrofenol usando PN como catalizador



Cinéticas de reducción del 3-Nitrofenol usando LN como catalizador

Conclusiones:

Se lograron sintetizar y caracterizar nanocompositos compuestos por núcleos de Ag inmersos en una matriz de óxidos de Fe magnéticos. El material obtenido utilizando poliol (PN) mostró tener una mayor proporción de Ag y la presencia de PEG que podría ayudar a conservar a la plata en su estado metálico.

Ambos catalizadores se mostraron efectivos para catalizar la reducción de 3-Nitrofenol con NaBH_4 . El material PN mostró una importante sinergia al ser irradiado con una longitud de onda cercana a la de la absorción de su plasmón. El material LN mostró una mayor eficiencia para la catálisis en ausencia de irradiación, y no se observaron mejoras aparentes en presencia de la misma.

La capacidad del nanocomposito obtenido por ablación láser (LN) de catalizar la reducción del 3-nitrofenol utilizando una menor cantidad de Ag y sin necesidad de radiación hacen de este material un catalizador prometedor.